Über Miazthiole und Thiazole

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt der Naturwissenschaftlich-
mathematischen Fakultät der Albert-
Ludwigs-Universität zu Freiburg
im Breisgau

von

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Wilhelm Bitterich
aus Mannheim

Freiburg i. Br.
Hof- und Universitätsbuchdruckerei C. A. Wagner
1911

Dekan:
Geheimrat Prof. Dr. Himstedt

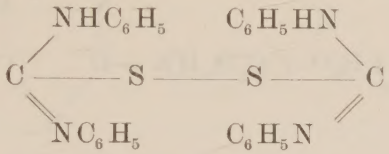
Referent:
Prof. Dr. Gattermann

Meinen Eltern!

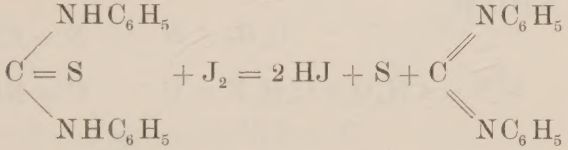
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0157

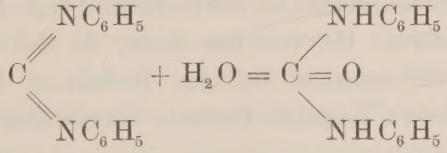
A. W. Hofmann[1] oxydierte Diphenylsulfoharnstoff mit Jod und erhielt dabei statt des erwarteten Disulfids:



nur Schwefel, Phenylsenföl und Triphenylguanidin. Nach Weith[2] entsteht bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt Carbodiphenylimid:

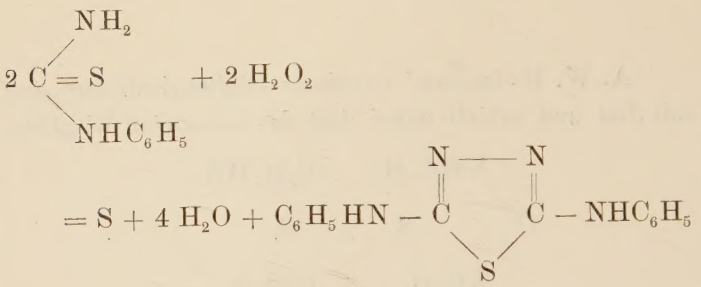


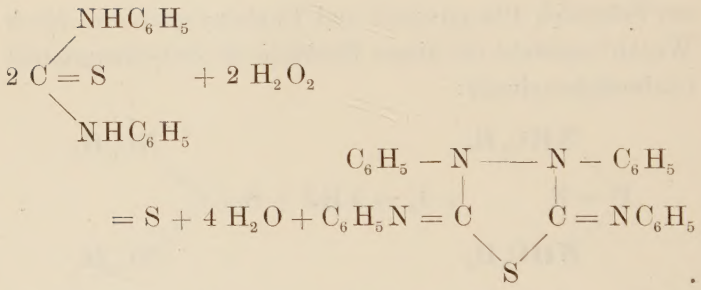
Die Tatsache, daß bei der Oxydation des Diphenylsulfoharnstoffs mit Jod eine geringe Menge Diphenylharnstoff entsteht, spricht sehr für die intermediäre Bildung von Carbodiphenylimid, welches mit Wasser Diphenylharnstoff liefert:



[1] Ber. **2**, 455.
[2] Ber. **9**, 810.

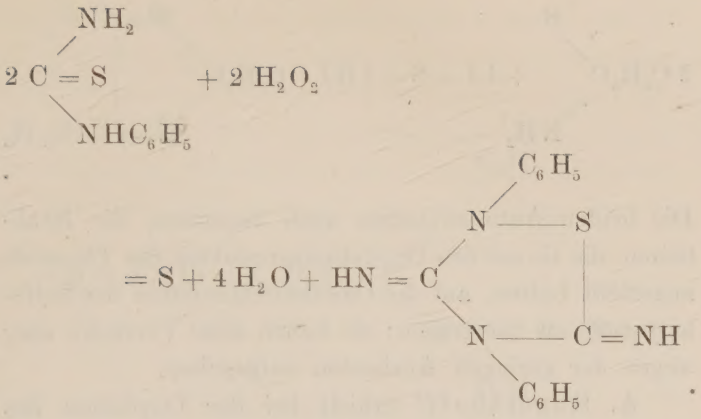
D. S. Hector[1] oxydierte arylierte Thioharnstoffe mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei er zu Verbindungen gelangte, die er als Derivate des Oiazthiols ansah:

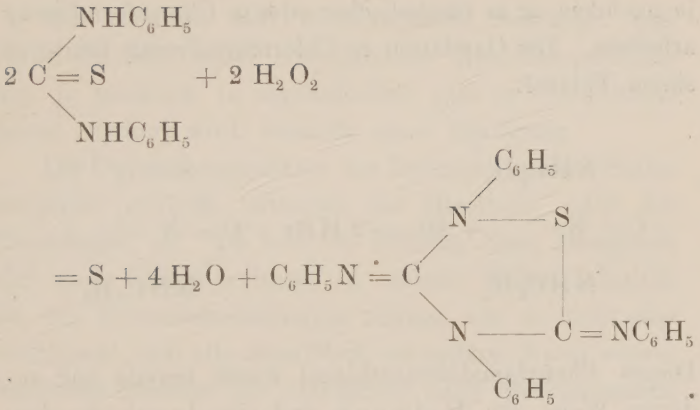




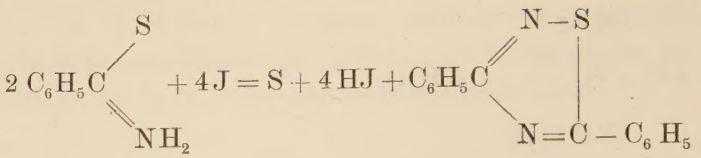
A. W. Hofmann und S. Gabriel[2] haben indessen gezeigt, daß unmöglich dieser Reaktionsverlauf eingetreten sein kann, da die so erhaltenen Oxydationsprodukte arylierter Thioharnstoffe bei der Reduktion keine Hydrazinderivate liefern. Hector hat dann, da das vermeintliche Dianilidooiazthiol bei der Reduktion Diphenylguanidin liefert, folgende Formeln vorgeschlagen:

[1] Ber. **22,** 1176, **23,** 357, **25,** Ref. 799.
[2] Ber. **25,** 1578.



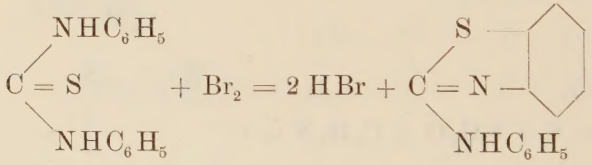


Für diese Konstitutionsformeln haben sich auch Hofmann und Gabriel ausgesprochen, nachdem sie gesehen hatten, daß durch Oxydation der den Thioharnstoffen nahestehenden aromatischen Thiamide Verbindungen ganz ähnlicher Zusammensetzung entstehen. Die Oxydation des Thiobenzamids verläuft z. B. im Sinne folgender Gleichung:



Die beiden Autoren haben auch begonnen, die Reaktionen, die sie mit den Oxydationsprodukten der Thiamide angestellt hatten, auf die Oxydationsprodukte der Sulfoharnstoffe zu übertragen; sie haben diese Versuche aber wegen der geringen Ausbeuten aufgegeben.

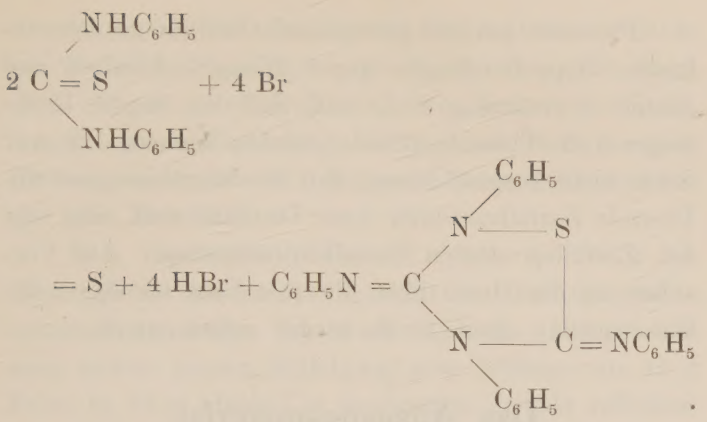
A. Hugershoff[1] erhielt bei der Oxydation des Diphenylsulfoharnstoffs verschiedene Oxydationsprodukte, je nachdem er in alkoholischer oder in Chloroformlösung arbeitete. Die Oxydation in Chloroformlösung führte zu einem Thiazol:



Dieses Phenylamidobenzothiazol wurde bereits auf anderem Wege von Hofmann und von Jacobson dargestellt, ebenso sein Acetylderivat. Es war daher leicht zu identifizieren.

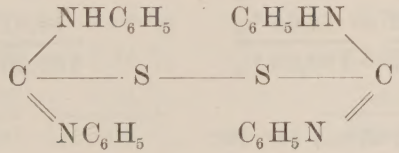
Die Einwirkung von Brom auf Diphenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung ergab denselben Stoff, den Hector durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd aus diesem Sulfoharnstoff erhalten hatte:

[1] Ber. **34,** 3130 und **36,** 3121.



Die zunächst sehr überraschende Tatsache, daß Diphenylsulfoharnstoff verschiedene Reaktionsprodukte gibt, je nachdem in alkoholischer oder in Chloroformlösung oxydiert wird, bedurfte einer Erklärung.

Die Oxydationsprodukte der Thiamide und der Sulfoharnstoffe gehören entweder der Miazthiol- oder der Thiazolreihe an. Da nun die Bildung eines Miazthiols oder eines Thiazolderivates in einigen Fällen lediglich von den Versuchsbedingungen abhing, war es nicht ausgeschlossen, daß alle diese Stoffe sekundärer Natur waren. Das erste Produkt der Oxydation eines Sulfoharnstoffs konnte ein Disulfid sein, was schon A. W. Hofmann angenommen hatte. Ein solches Disulfid wäre aber ein Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen:



Fromm[1] hat nun gezeigt, daß Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen gegen Wasser, Alkalien und Amine unbeständig sind, und daß bei diesen Reaktionen auch Thiazole gebildet werden können. Es war daher nicht ausgeschlossen, daß die Miazthiole und die Thiazole Zerfallsprodukte jener Disulfide sind, oder aus den Zerfallsprodukten derselben entstehen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Fromm habe ich daher die Untersuchung dieser Stoffe wieder aufgenommen.

Das Ausgangsmaterial.

So leicht die Darstellung des Diphenyl-diimino-tetrahydromiazthiols ist, um so schwieriger gelingt es, das Tetraphenyl-diimido-tetrahydromiazthiol darzustellen, da letzteres durch weitere Oxydation leicht in Triphenylguanidin übergeht.

Die ersten Versuche, das Tetraphenyl-diimido-tetrahydromiazthiol darzustellen, bei welchen nicht für genügende Kühlung gesorgt war, ergaben einen schwefelfreien Stoff, der sich durch den F. P. 143° und Analyse als Triphenylguanidin erwies.

0,1056 g ergaben 14 ccm N bei 21° und 740 mm Druck.
0,1014 g ergaben 0,2960 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:			Gefunden:
C_{19}	= 228	= 79,44 %	79,61 %
H_{17}	= 17	= 5,92 %	5,94 %
N_3	= 42	= 14,64 %	14,61 %
	287	100,00 %	100,16 %

[1] A. 275, 20 und 348, 161.

Man kann die Oxydation des Diphenylsulfoharnstoffs mit Wasserstoffsuperoxyd nach Hector oder mit Brom nach Hugershoff ausführen. Das letztere Verfahren liefert bessere Ausbeuten, vorausgesetzt, daß für gute Kühlung gesorgt wird. Folgende Darstellungsmethode gibt gute Resultate.

15 g Diphenylsulfoharnstoff werden in 250 g Alkohol gelöst und rasch abgekühlt, so daß der Sulfoharnstoff in feiner Verteilung vorliegt. Hierzu läßt man unter guter Kühlung eine Lösung von 15 g Brom in 50 g Alkohol in langsamem Strahle zufließen. Nachdem vom abgeschiedenen Schwefel abfiltriert ist, wird die klare Lösung unter ständigem Umrühren in sehr verdünntes Ammoniak gegossen. Die erhaltene schmierige Masse wird nach längerem Stehen an der Luft fest, läßt sich aber nicht gut umkristallisieren. Digeriert man sie jedoch einige Male mit Äther, in dem sie sich vorübergehend auflöst, dann gelingt die Kristallisation ohne weiteres. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 136°. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit den von Hector und Hugershoff angegebenen überein.

0,1214 g ergaben 14,8 ccm N bei 22° und 742 mm Druck.
0,1086 g ergaben 0,0590 g $BaSO_4$.
0,1006 g ergaben 0,2738 g CO_2 und 0,0430 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_4S$:			Gefunden:
C_{26}	= 312	= 74,29 %	74,23 %
H_{20}	= 20	= 4,76 %	4,78 %
N_4	= 56	= 13,34 %	13,41 %
S	= 32	= 7,64 %	7,46 %
	420	100,03 %	99,88 %

In der ätherischen Lösung fand sich, außer einer geringen Menge des gebildeten Miazthiols, Triphenylguanidin. Andere Nebenprodukte konnten nicht isoliert werden, da sie, wenn überhaupt vorhanden, nur in ganz geringem Umfang entstanden sein konnten.

Oxydation des Tetraphenyl-diimido-tetrahydromiazthiols.

Da bei den ersten Versuchen zur Darstellung des Tetraphenyl-diimido-tetrahydromiazthiols, bei welchen nicht für genügende Kühlung gesorgt war, lediglich Triphenylguanidin entstanden war, da ferner auch bei guter Kühlung neben dem Miazthiol etwas Triphenylguanidin entstand, so erhob sich die Frage, ob das Triphenylguanidin neben dem Miazthiol oder durch Oxydation aus demselben entsteht. In der Tat ist das letztere der Fall. Tetraphenyl-diimido-tetrahydromiazthiol wurde in alkoholischer Lösung sehr energisch mit einem Überschuß von Brom behandelt. Der sich ausscheidende Schwefel wurde abfiltriert und das Filtrat mit Ätzkali versetzt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des Triphenylguanidins hatte.

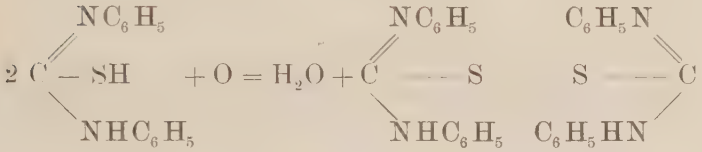
0,1076 g ergaben 14,3 ccm N bei 22° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N = 14,64 %	14,58 %

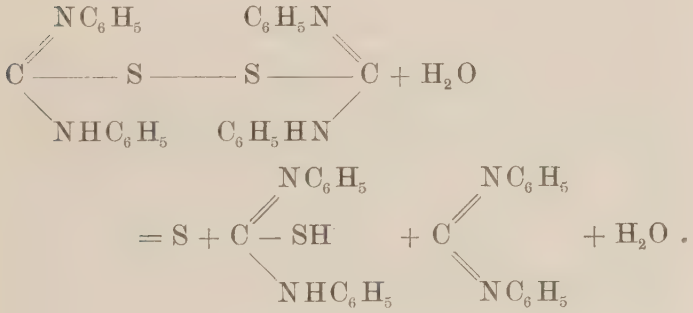
Versuche zu neuen Synthesen des Tetraphenyl-diimido-tetrahydromiazthiols von Hector.

Wie bereits erwähnt, erwartete A. W. Hofmann bei der Oxydation des Diphenylsulfoharnstoffs die Bil-

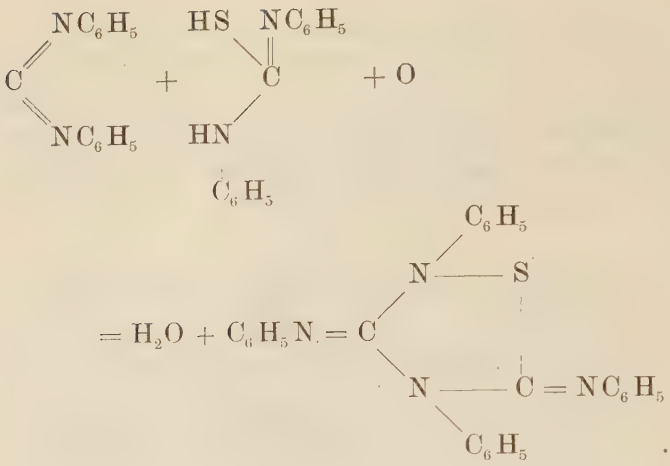
dung eines Disulfids. Er erhielt aber statt dessen Schwefel, Phenylsenföl und Triphenylguanidin, eine Reaktion, bei der nach der Ansicht von Weith intermediär Carbodiphenylimid gebildet wird. Man konnte nun annehmen, daß bei der Darstellung der Miazthiole in erster Phase das hypothetische Disulfid entsteht:



Als Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen würde dies jedoch sofort hydrolytisch zerfallen und Schwefel, Diphenylsulfoharnstoff und Carbodiphenylimid liefern:



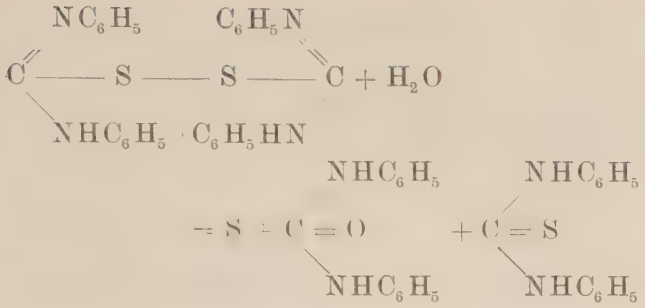
Carbodiphenylimid und Diphenylsulfoharnstoff konnten dann schließlich bei der Oxydation zu Miazthiol zusammentreten:



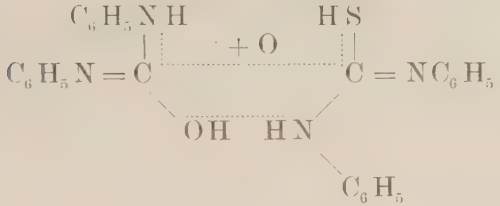
4,5 g Carbodiphenylimid und 4,5 g Diphenylsulfoharnstoff wurden unter Einhaltung derselben Bedingungen wie bei der Darstellung des Miazthiols mit 1 ccm Brom versetzt. Das Reaktionsprodukt enthielt neben Miazthiol 0,4 g Schwefel. Nach der obigen Gleichung hätte sich überhaupt kein Schwefel abscheiden dürfen.

Die 0,4 g Schwefel, die gebildet wurden, entsprechen jedoch genau der Menge, die bei der Oxydation von 4,5 g Diphenylsulfoharnstoff für sich abgeschieden wird. Daraus ergibt sich, daß bei der angeführten Reaktion das Carbodiphenylimid gar nicht mitgewirkt hat. Dieser Stoff wurde vielmehr im Reaktionsprodukt als Diphenylharnstoff wiedergefunden.

Die Hydrolyse konnte aber auch nach der folgenden Gleichung:



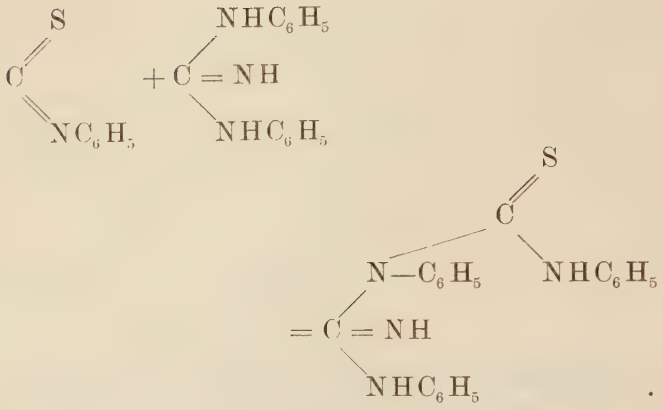
verlaufen sein. Auch Diphenylsulfoharnstoff und Diphenylharnstoff könnten zum Miazthiol zusammentreten.



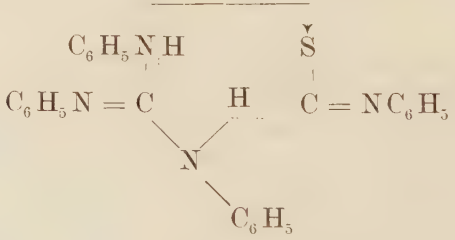
Der Versuch zeigte indessen, daß auch bei der Einwirkung von Brom auf Diphenylsulfoharnstoff und Diphenylharnstoff nicht die erwartete Menge Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol entsteht, und daß auch bei dieser Reaktion Schwefel in erheblicher Menge ausgeschieden wird, was nach obiger Formel nicht der Fall sein dürfte.

Rathke[1] erhielt, als er molekulare Mengen von Phenylsenföl und Diphenylguanidin aufeinander einwirken ließ, ein Derivat des Thiodicyandiamidins:

[1] Ber. **12**, 774.



Triphenylguanidin und Phenylsenföl konnten dagegen von ihm nicht miteinander in Reaktion gebracht werden. Es war jedoch möglich, daß Triphenylguanidin und Phenylsenföl, welche bei der Oxydation von Diphenylsulfoharnstoff beobachtet worden sind, sich zwar nicht direkt, wohl aber bei Gegenwart von Oxydationsmitteln vereinigten:

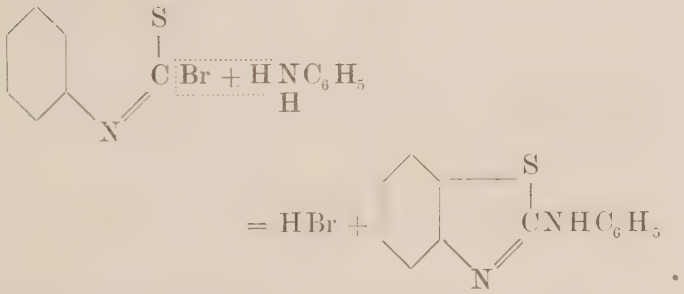


unverändertem Triphenylguanidin Phenylamidobenzothiazol vom F. P. 159°.

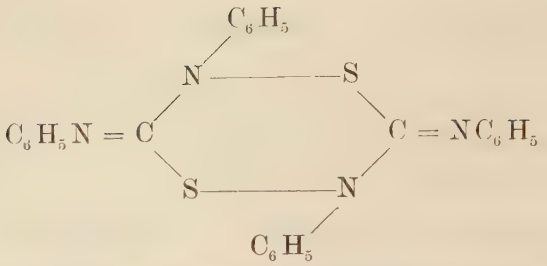
0,1280 g ergaben 13,9 ccm N bei 15° und 738 mm Druck.
0,1084 g ergaben 0,2748 g CO_2 und 0,0474 g H_2O.
0,1176 g ergaben 0,1202 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2S$:			Gefunden:
C_{13}	= 156	= 69,03 %	69,14 %
H_{10}	= 10	= 4,43 %	4,89 %
N_2	= 28	= 12,40 %	12,28 %
S	= 32	= 14,19 %	14,04 %
	226	100,05 %	100,35 %

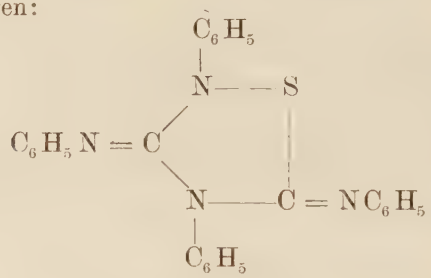
Das Phenylamidobenzothiazol konnte allerdings (s. unten) das Spaltungsprodukt des vorübergehend gebildeten Miazthiols sein. Es kann aber auch aus intermediär gebildetem Bromphenylsenföl und Anilin entstanden sein:



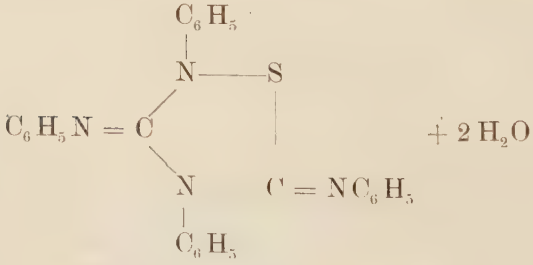
Nach diesen Versuchen muß man wohl die Ansicht, daß das erste Oxydationsprodukt der Sulfoharnstoffe ein Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen ist, aufgeben. Dagegen hat folgende Annahme, die leider nicht kontrollierbar ist, mehr Wahrscheinlichkeit, nämlich, daß in erster Phase aus den Sulfoharnstoffen folgende hypothetische Verbindung:

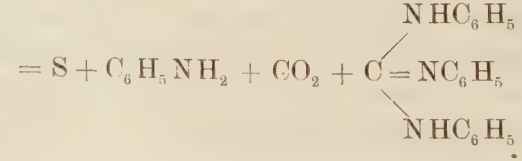


entsteht. Hier wären zwei N—S-Bindungen mit benachbarten Doppelbindungen vorhanden, die nacheinander unter Verlust von Schwefel reagieren könnten. Die erste Spaltung würde zum Tetraphenyl-diimido-tetrahydromiazthiol führen:



Durch weiteren Zerfall liefert dies dann Triphenylguanidin:





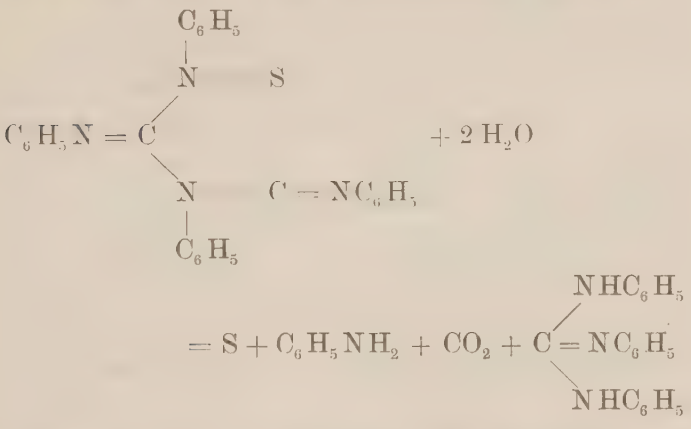
Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Tetraphenyldiamidobenzothiazol.

Tetraphenyldiimidtetrahydromiazthiol wurde mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. Der ausgefallene Schwefel wurde abfiltriert und das Filtrat alkalisch gemacht; dabei schied sich Triphenylguanidin vom F. P. 143° aus.

0,1104 g ergaben 14,6 ccm Stickstoff bei 20° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N = 14,64 %	N = 14,57 %

Der Zerfall geschah also nach folgender Gleichung:



Einwirkung von Eisessig auf Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol.

Es lag zunächst keine Veranlassung vor, anzunehmen, daß Eisessig wesentlich anders wirken sollte als konzentrierte Salzsäure. Als indessen versucht wurde, das betreffende Miazthiol mit Zink und Eisessig zu reduzieren, zeigte es sich, daß dieses Miazthiol allerdings

verändert wird, daß aber diese Veränderung unabhängig vom Reduktionsmittel ist und lediglich durch das Erhitzen mit Eisessig hervorgerufen wird.

Das Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol wurde mit Eisessig einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt und heiß mit Wasser versetzt. Der sich ausscheidende weiße Niederschlag hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den F. P. 159°. Die Substanz kristallisierte in feinen Nadeln, war löslich in Alkohol, Ligroin und verdünnter Salzsäure, unlöslich dagegen in Wasser und Alkalien.

0,1252 g ergaben 14,1 ccm N bei 24° und 745 mm Druck,
0,1090 g ergaben 0,1114 g $BaSO_4$,
0,1142 g ergaben 0,2894 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2S$:			Gefunden:
C_{13}	= 156	= 69,03 %	69,11 %
H_{10}	= 10	= 4,43 %	4,86 %
N_2	= 28	= 12,40 %	12,31 %
S	= 32	= 14,19 %	14,04 %
	226	100,05 %	100,32 %

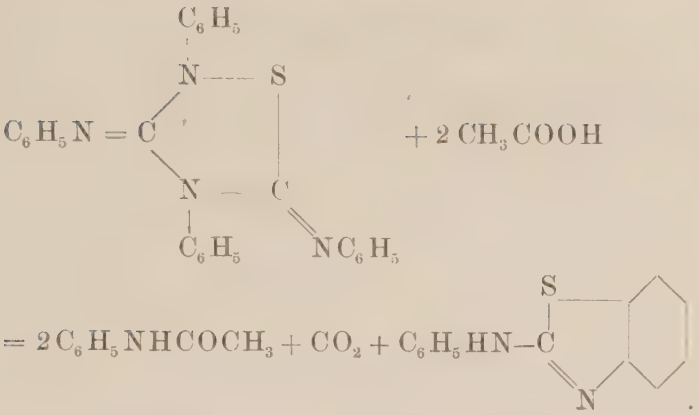
Die Analyse ließ vermuten, daß das Phenylamidobenzothiazol Hugershoff's vom F. P. 159° entstanden war.

Außer diesem Stoff konnte nur Acetanilid vom F. P. 112° nachgewiesen werden.

0,1062 g ergaben 9,9 ccm N bei 21° und 742 mm Druck.

Berechnet für C_8H_9NO:	Gefunden:
N = 10,37 %	10,37 %.

Das Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol zerfällt also beim Behandeln mit Eisessig in folgender Weise:



Acetylphenylamidobenzothiazol.

Um zu beweisen, daß das Umwandlungsprodukt des Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiols mit dem Phenylamidobenzothiazol identisch ist, wurde dasselbe in der von Hugershoff angegebenen Weise acetyliert. Die so erhaltene Substanz hatte den von Hugershoff angegebenen F. P. 162° und zeigte auch im übrigen völlige Übereinstimmung mit dem Acetylderivat des Phenylamidobenzothiazols.

0,1194 g ergaben 11,7 ccm N bei 22° und 742 mm Druck.
0,1048 g ergaben 0,0914 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2OS$:			Gefunden:
C_{15}	= 180		
H_{12}	= 12		
N_2	= 28	= 10,46 %	10,78 %
O	= 16		
S	= 32	= 11,97 %	11,98 %
	268		

Benzoylphenylamidobenzothiazol.

Das nach den Angaben von Hugershoff durch Oxydation von Diphenylsulfoharnstoff mit Brom in Chloroformlösung erhaltene Phenylamidobenzothiazol wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die erhaltene Substanz hatte, aus Alkohol umkristallisiert, den F.P. 156°. Sie war löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in konzentrierten Säuren, dagegen unlöslich in Wasser und Alkalien.

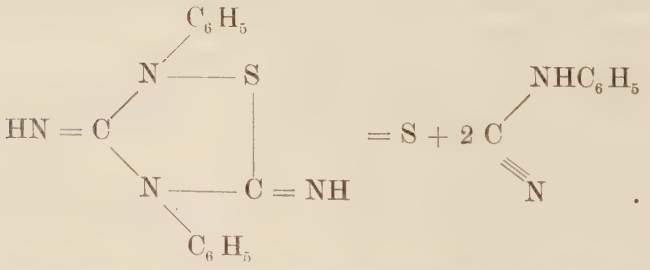
0,1382 g ergaben 10,5 ccm N bei 20° und 747 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2OS$:	Gefunden:
N = 8,49 %	8,50 %

Dasselbe Produkt ist auch auf einem Umwege aus einem Umwandlungsprodukt des Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiols gewonnen worden (s. unten).

Hydrolyse der Miazthiole. Reaktion zur Unterscheidung von Thiazolen und Miazthiolen.

Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol zerfällt nach Hector bei der Einwirkung von Kalilauge in Schwefel und Phenylcyanamid:



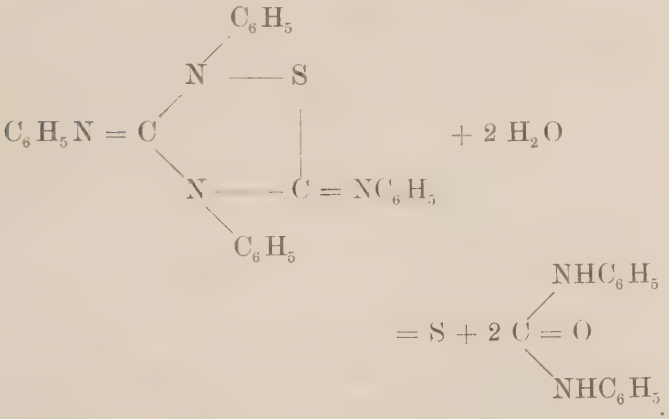
Auch Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol zerfällt bei der Einwirkung von Alkali. Wird eine Lösung von

1 g Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol in 30 g Alkohol mit konzentrierter Natronlauge (1 : 2) und 1 ccm Bleinitratlösung erwärmt, so scheidet sich Schwefelblei ab. Aus dem Filtrat kristallisiert dann beim Eindampfen **Diphenylharnstoff vom F. P. 235°** aus.

0,1086 g ergaben 13,1 ccm N bei 21° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N = 13,21 %	13,26 %

Demnach ist Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol in folgender Weise zersetzt worden:

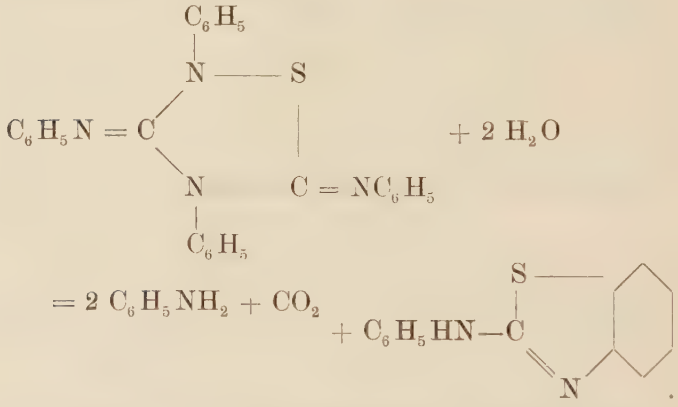


Aus Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol war mit alkoholischem Kali Phenylcyanamid, das mit Wasser Monophenylharnstoff liefert, entstanden. Die beiden Miazthiole zerfallen daher vollkommen analog. Ganz anders verhalten sich dagegen die Thiazole. Hier gelingt es erst durch sehr energische Einwirkung von Alkali, z. B. in der Alkalischmelze, eine Spaltung herbeizuführen, und diese Einwirkung führt nie zur Abspaltung von Schwefel. In dieser Reaktion hat man daher ein bequemes Mittel,

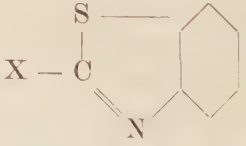
Miazthiole und Thiazole voneinander zu unterscheiden. Man braucht nur die zu untersuchende Substanz mit alkalischer Bleilösung zu kochen, und zu sehen, ob eine Abscheidung von Schwefelblei erfolgt.

Einwirkung von Anilin auf Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol.

Die Einwirkung von Eisessig auf Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol verläuft, wie bereits erwähnt, nach der folgenden Gleichung:

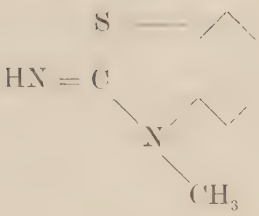


Dieser Übergang des Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiols in Phenylamidobenzothiazol spricht sehr zu Gunsten der von A. W. Hofmann aufgestellten Thiazolformel:



welche Hugershoff[1] bestritten hatte, da sie für das Methylamidobenzothiazol:

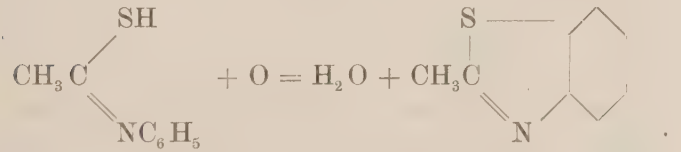
[1] Ber. **36**, 3121.



nicht gelten könne.

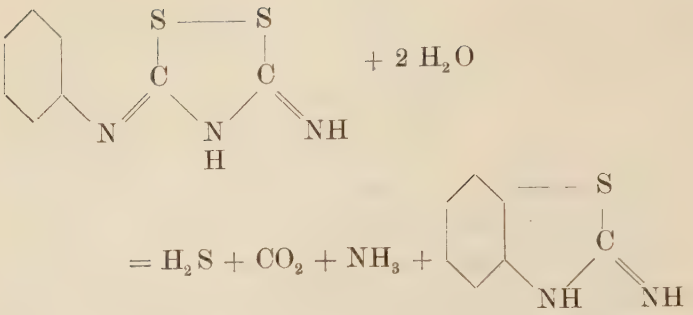
Der Übergang von Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol in Phenylamidobenzothiazol ist aber noch aus andern Gründen interessant, da er als Spezialfall einer allgemeinen Reaktion angesehen werden darf. Bei einer Reihe von Verbindungen ist nämlich, wie beim Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol, die Thiazolbildung lediglich bedingt durch die große Neigung des Schwefels, in o-Stellung in den Bezolkern einzugreifen.

So erhielt Jacobson[1] aus Thioacetanilid Äthenylamidophenylmerkaptan oder, wie die Verbindung auch genannt werden kann, Methylbenzothiazol:

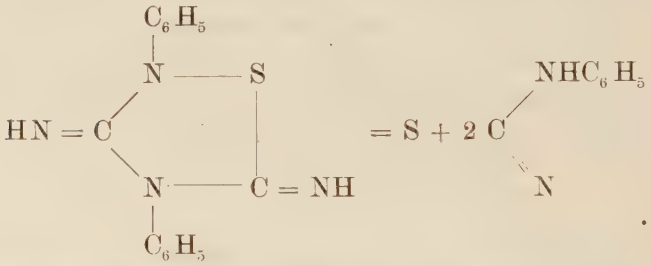


Die Bildung von Phenylamidobenzothiazol aus Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol unter der Einwirkung von Eisessig hat ferner große Ähnlichkeit mit einer Reaktion des Phenylthiurets. Fromm erhielt, als er dieses Thiuret im geschlossenen Rohre mit konzentrierter Salzsäure auf 165° erhitzte, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak und Phenylamidothiazol:

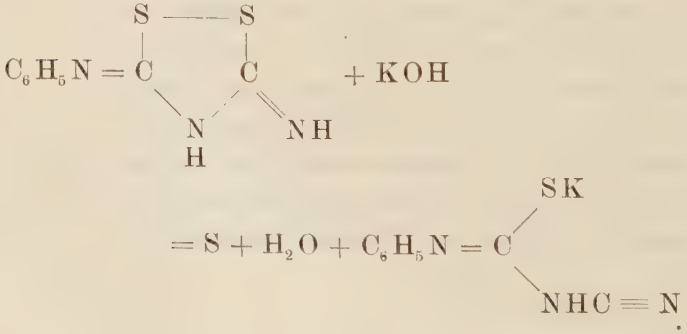
[1] Ber. **19,** 1067.



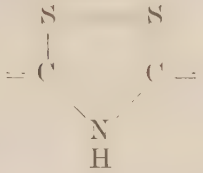
Eine weitere Analogie zeigen Miazthiole und Thiurete beim Behandeln mit Alkali. Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol liefert bei dieser Reaktion Phenylcyanamid und Schwefel:



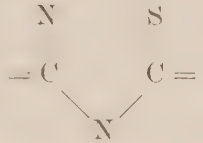
Phenylthiuret zerfällt unter denselben Versuchsbedingungen in folgender Weise:



Die Thiurete sind Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen:

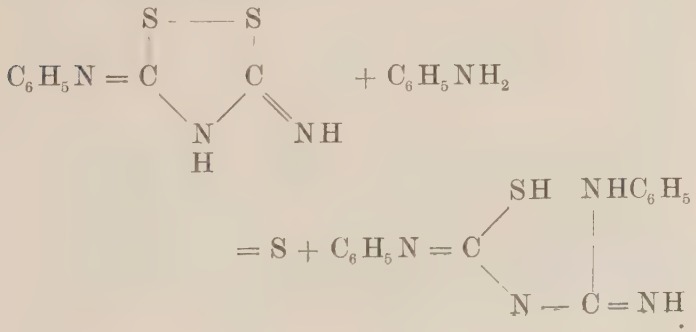


Das Miazthiol ist ein Stickstoffsulfid mit benachbarten Doppelbildungen:

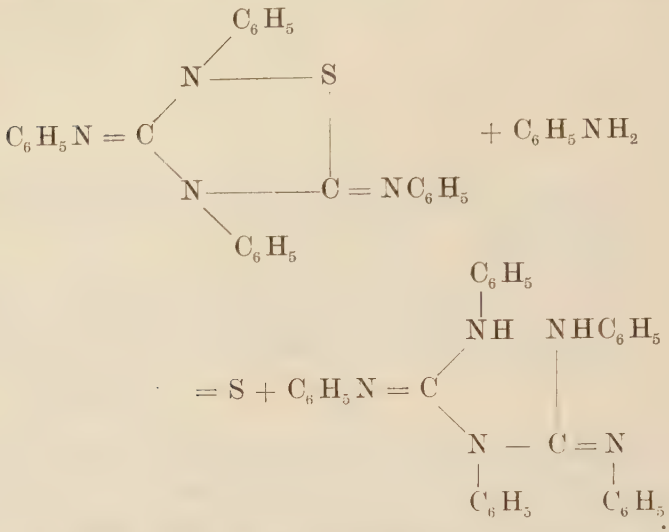


Nachdem sich die Stickstoffsulfide mit benachbarten Doppelbindungen in den angeführten Reaktionen ähnlich wie Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen verhalten haben, lag es nahe, zu untersuchen, ob auch im übrigen die Stickstoffsulfide ähnliche Spaltungsreaktionen zeigen, wie die oben erwähnten Disulfide.

Fromm und Vetter erhielten bei der Einwirkung von Anilin auf Phenylthiuret neben Schwefel Phenylguanidophenylthioharnstoff:



Bei dem Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol konnte man demnach etwa folgenden Reaktionsverlauf erwarten:



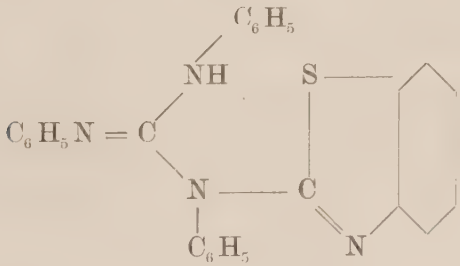
Diese Base oder ihre Hydrolysierungsprodukte wurden jedoch nie erhalten. Anilin wirkt wohl auf das Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol ein, spaltet jedoch keinen Schwefel ab.

3 g Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol wurden mit 50 g Anilin einige Stunden im Ölbad auf 110° erwärmt. Nach dem Übertreiben des Anilins mit Wasserdämpfen blieb eine schmierige Masse zurück, die nach längerem Stehen an der Luft fest wurde. Die Substanz hatte, aus Alkohol umkristallisiert, den F. P. 142°. Sie war löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und konzentrierten Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalien.

0,1484 g ergaben 18,4 ccm N bei 19° und 730 mm Druck.
0,1088 g ergaben 0,0612 g $BaSO_4$.
0,1154 g ergaben 0,3166 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.

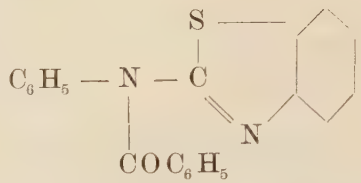
Berechnet für $C_{26}H_{20}N_4S$:			Gefunden:
C_{26}	= 312	= 74,29 %	74,82 %
H_{20}	= 20	= 4,76 %	5,16 %
N_4	= 56	= 13,34 %	13,61 %
S	= 32	= 7,64 %	7,73 %
	420	100,03 %	101,32 %

Der neue Stoff hat also die molekulare Zusammensetzung des Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiols, ist aber mit demselben nicht identisch. Er unterscheidet sich von dem betreffenden Miazthiol nicht nur durch einen um einige Grade höheren Schmelzpunkt, sondern auch vor allem durch sein Verhalten gegen alkalische Bleilösung. Während das Miazthiol bei dieser Reaktion Schwefel abspaltet, ist dies bei der neuen isomeren Verbindung auf keinerlei Art zu erreichen. Es lag daher nahe, der neuen Substanz folgende Thiazolformel zuzuschreiben:



Der neue Stoff möge Triphenylguanidobenzothiazol genannt werden. Der Beweis dafür, daß ein Thiazolderivat vorlag, ergab sich beim Versuch, den neuen Stoff zu benzoylieren. Bei dieser Benzoylierung entstand zwar nicht das erwartete Benzoat des Triphe-

nylguanidobenzothiazols, sondern unter Abspaltung von Anilin und Kohlensäure Benzoylphenylamidobenzothiazol:



1 g Triphenylguanidobenzothiazol wurde mit einigen Kubikzentimetern Benzoylchlorid übergossen und, nachdem alkalisch gemacht war, längere Zeit geschüttelt. Die erhaltene klebrige Masse wurde an der Luft getrocknet und mit Äther digeriert. Aus Alkohol umkristallisiert hatte sie den F. P. 156°.

0,1122 g ergaben 0,0788 g $BaSO_4$.
0,1036 g ergaben 7,9 ccm N bei 18° und 740 mm Druck.
0,1068 g ergaben 0,2838 g CO_2 und 0,0422 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2OS$:			Gefunden:
C_{20}	= 240	= 73,73%	72,47%
H_{14}	= 14	= 4,24%	4,42%
N_2	= 28	= 8,49%	8,52%
O	= 16	= 4,85%	—
S	= 32	= 9,72%	9,65%
	330	100,03%	

Das so erhaltene Benzoylphenylamidobenzothiazol ist vollkommen identisch mit dem aus Phenylamidobenzothiazol erhaltenen Produkt (s. oben).

Diphenyl-diimino-tetrahydromiazthiol.

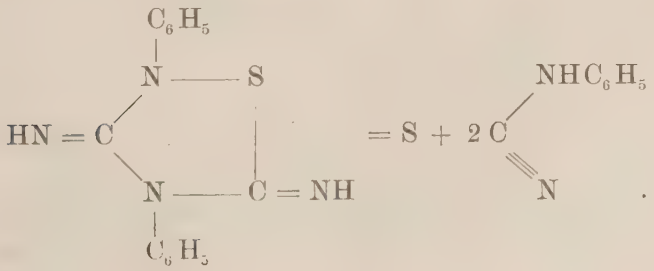
Die Darstellung geschah nach den Angaben von Hector durch Oxydation des Diphenylsulfoharnstoffs mit Wasserstoffsuperoxyd. Die erhaltene Substanz hatte den von Hector angegebenen F. P. 181°.

0,1046 g ergaben 19,6 ccm N bei 20° und 746 mm Druck.
0,1126 g ergaben 0,0980 g $BaSO_4$.
0,1014 g ergaben 0,2332 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

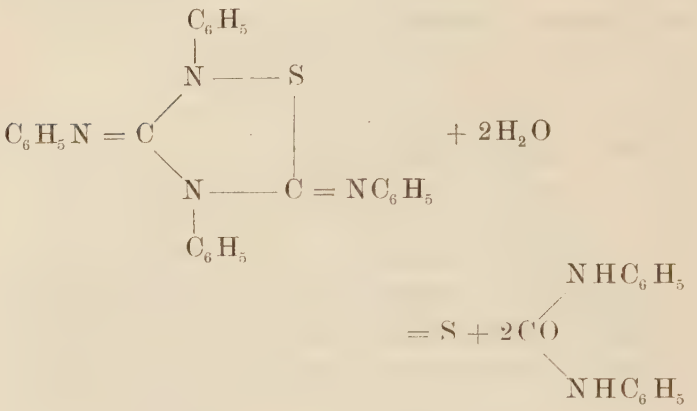
Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$:			Gefunden:
C_{14}	= 168	= 62,69%	62,72%
H_{12}	= 12	= 4,48%	4,72%
N_4	= 56	= 20,91%	20,93%
S	= 32	= 11,97%	11,96%
	268	100,05%	100,33%

Von den Reaktionen des Diphenyldiiminotetrahydromiazthiols waren nur diejenigen von Interesse, die einen Vergleich mit denen des Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiols zuließen.

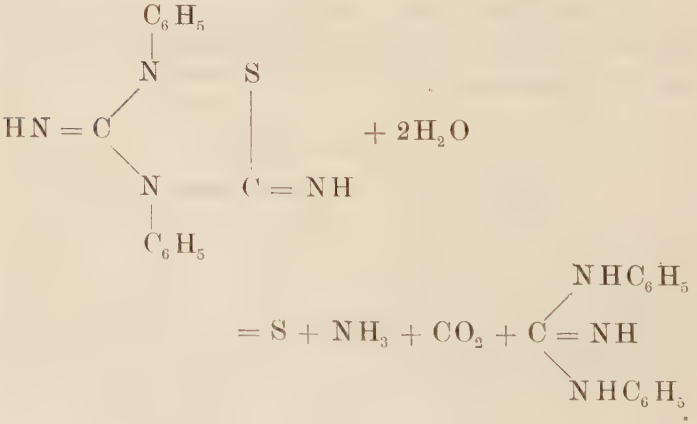
Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali erhielt Hector aus Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol Schwefel und Phenylcyanamid:

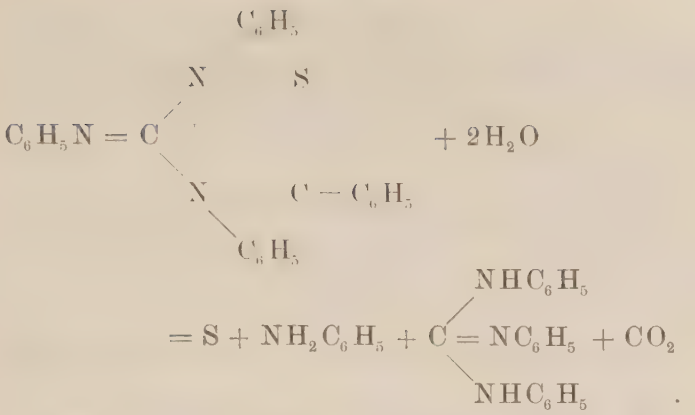


Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol ergab bei dieser Reaktion Schwefel und Diphenylharnstoff:



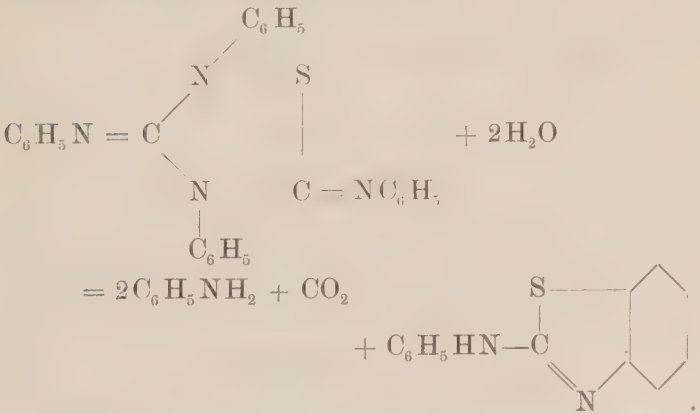
In ihrem Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure zeigten die beiden Miazthiole ebenfalls vollkommene Übereinstimmung:





Wesentlich verschiedene Reaktionsprodukte erhält man jedoch, wenn man die beiden Miazthiole mit Eisessig behandelt.

Wie bereits erwähnt, geht das Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol bei der Einwirkung von Eisessig in Phenylamidobenzothiazol über:



Diphenyldiiminotetrahydromiazthiol gibt dagegen unter denselben Versuchsbedingungen ganz andere Spaltungsprodukte.

3 g Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol wurden in Eisessig gelöst und längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Die essigsaure Lösung wurde dann mit Natronlauge versetzt; dabei schied sich das Diphenylguanidin ab.

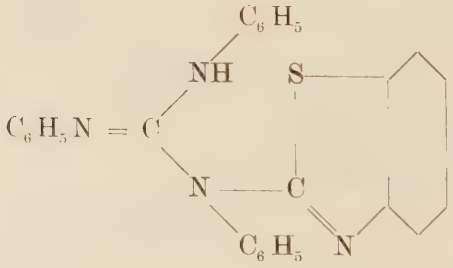
Die Trennung desselben vom Schwefel machte einige Schwierigkeiten; es gelang jedoch, dasselbe vollkommen rein vom F. P. 147° zu erhalten.

0,1068 g ergaben 19,2 ccm N bei 20° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3$:	Gefunden:
N = 19,92 %	20,02 %

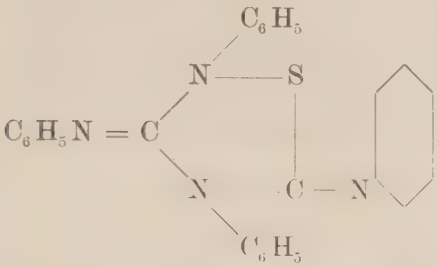
Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol ist also bei der Einwirkung von Eisessig genau so zerfallen, wie bei dem Behandeln mit Salzsäure.

Wird Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol längere Zeit mit Anilin auf 110° erwärmt, so lagert es sich in das isomere Triphenylguanidobenzothiazol um:

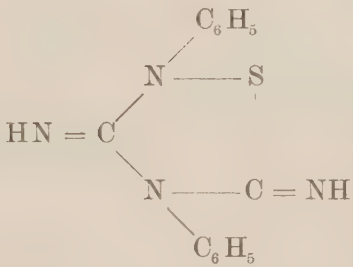


Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol wird selbst bei Anwendung von höherer Temperatur durch Anilin nicht verändert.

Dieses so verschiedene Verhalten der beiden Miazthiole gegen Eisessig und Anilin rührt daher, daß bei dem Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol:



der Schwefel in o-Stellung zu einer Amidogruppe in den Benzolkern eingreifen kann, während bei dem Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol der betreffende Benzolkern



fehlt und deshalb die Bedingungen zu dieser Reaktion und damit zur Thiazolbildung nicht gegeben sind.

Benzenylazosulfimcarboanilid.

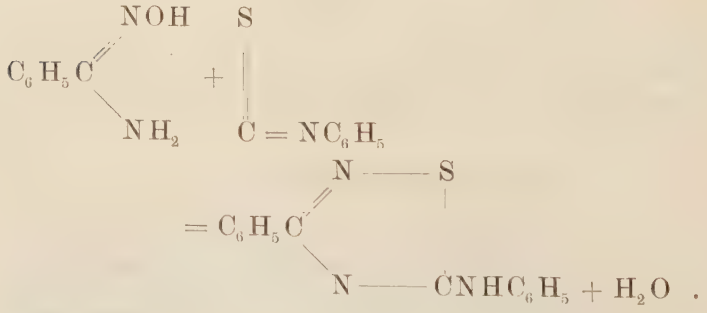
Die Miazthiole verhielten sich bei einer ganzen Reihe von Reaktionen als Stickstoffsulfide mit benachbarten Doppelbindungen ähnlich wie Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen. Es war daher zu erwarten,

daß auch die von Hofmann und Gabriel zum Vergleich mit den Miazthiolen herangezogenen Verbindungen ein ähnliches Verhalten zeigen würden.

Die beiden Autoren hatten vor allem eine weitgehende Analogie zwischen den Miazthiolen einerseits und den Oxydationsprodukten der Thiamide und dem Benzenylazosulfimcarboanilid anderseits für möglich gehalten. Bei dem Benzenylazosulfimcarboanilid

war außerdem eine Thiazolbildung denkbar, da hier der Schwefel in o-Stellung zu einer Amidogruppe in den Benzolkern eingreifen konnte.

Das Benzenylazosulfimcarboanilid erhielt Tiemann[1] durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Benzenylamidoxim:



[1] Ber. **24**, 396.

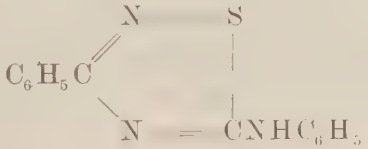
Die Darstellung ergab in guter Ausbeute ein sehr reines Produkt, das bereits nach einmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt (174°) zeigte.

0,1142 g ergaben 17,2 ccm N bei 21° und 740 mm Druck.
0,1082 g ergaben 0,0998 g $BaSO_4$.
0,1022 g ergaben 0,2482 g CO_2 und 0,0396 g H_2O.

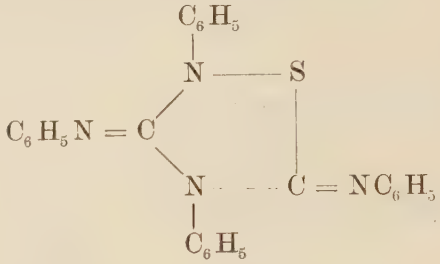
Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3S$:			Gefunden:
C_{14}	= 168	= 66,40%	66,23%
H_{11}	= 11	= 4,35%	4,34%
N_3	= 42	= 16,61%	16,60%
S	= 32	= 12,68%	12,67%
	253	100,04%	99,84%

Benzenylazosulfimcarboanilid mußte sich bei der Einwirkung von alkoholischem Kali verändern, wenn es, wie Hofmann und Gabriel annahmen, analog den Miazthiolen zusammengesetzt war. Dies ist nun nicht der Fall. Benzenylazosulfimcarboanilid blieb beim Kochen mit Alkali unverändert.

Eisessig und konzentrierte Salzsäure, welche die Miazthiole in weitgehendem Maße zersetzen, vermochten ebenfalls nicht eine Spaltung des Benzenylazosulfimcarboanilids herbeizuführen, obwohl sie in der Hitze und längere Zeit auf das Benzenylazosulfimcarboanilid einwirkten. — Benenylazosulfimcarboanilid hat folgende Konstitutionsformel:

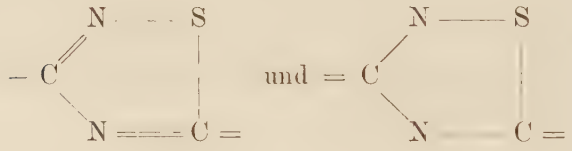


Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol ist dagegen folgendermaßen:



zusammengesetzt.

Dem Benzenylazosulfimcarboanilid liegt also ein fünfgliedriger Ring mit zwei Doppelbindungen zu Grunde, während man bei dem Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol den entsprechenden hydrierten Ring, der keine Doppelbindungen mehr aufweist, annehmen muß:



Man durfte daher erwarten, daß Benzenylazosulfimcarboanilid nur so lange gegen Alkalien und Säuren beständig ist, als der Ring nicht reduziert wird. Ein diesbezüglicher Versuch, das Benzenylazosulfimcarboanilid durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub zu reduzieren, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Durch Eintragen von metallischem Natrium auf die warme alkoholische Lösung von Benzenylazosulfimcarboanilid wird jedoch eine Reduktion und mit dieser eine Zersetzung herbeigeführt.

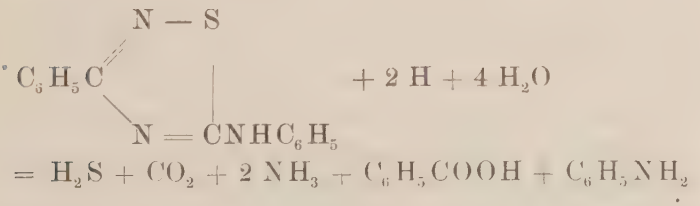
Eine Lösung von 3 g Benzenylazosulfimcarboanilid in 100 g Alkohol wurde mit metallischem Natrium versetzt und zwar ohne zu kühlen. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde bis zur Auflösung des Natriumalkoholats mit Wasser versetzt: dabei schied sich ein Teil des Benzenylazosulfimcarboanilids, welches nicht angegriffen worden ist, wieder aus. Das Filtrat enthielt Schwefelwasserstoff und Anilin. Letzteres wurde in Benzanilid übergeführt. Das so erhaltene Benzanilid hatte den F. P. 158°.

0,1168 g ergaben 7,4 ccm N bei 20° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$:	Gefunden:
N = 7,10%	7,04%

Die Lösung, von der das Anilin abdestilliert war, wurde mit Salzsäure angesäuert: dabei fiel Benzoesäure vom F. P. 121° aus.

Demnach ist Benzenylazosulfimcarboanilid, das gegen alkoholische Kalilauge beständig ist, durch Reduktion und Einwirkung von Alkalien in folgender Weise zerlegt worden:



$$= H_2S + CO_2 + 2\,NH_3 + C_6H_5COOH + C_6H_5NH_2$$

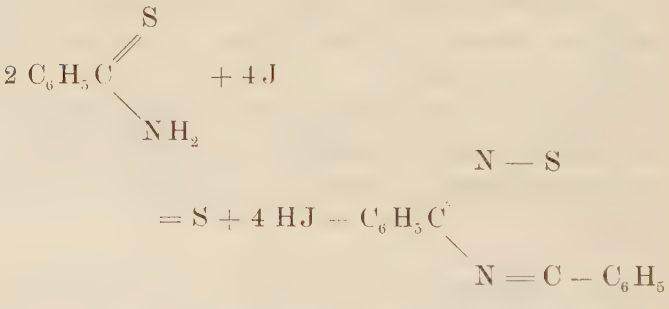
Benzenylazosulfimcarboanilid und Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol zeigen also ein vollkommen verschiedenes Verhalten, was lediglich bedingt ist durch die verschiedenartige Bindung der den zu Grunde liegenden ringbildenden Elemente.

Demnach kann man wohl Benzenylazosulfimcarboanilid als ein wahres „Miazthiol“ bezeichnen, während die durch Oxydation aus den Sulfoharnstoffen entstehenden Verbindungen als „Miazthioline“ angesehen werden müssen.

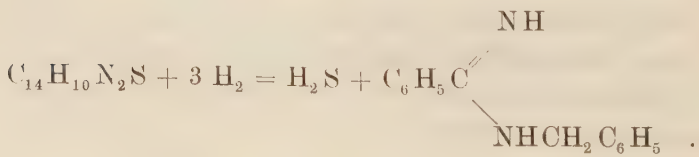
Oxydationsprodukt des Phenylacetothionamids.

Die nächste Reihe von Verbindungen, die von Hofmann und Gabriel zum Vergleich mit den Miazthiolen herangezogen wurden, waren die Oxydationsprodukte der Thiamide.

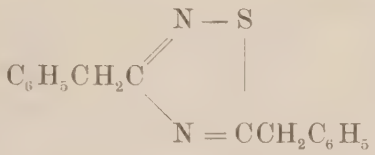
Die Oxydation des Thiobenzamids hat folgenden Verlauf:



Daß der Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S$ die angegebene Konstitution zukommt, beweist die Bildung eines Benzenylamidinderivates bei der Reduktion:



Man muß annehmen, daß sämtliche durch Oxydation aus Thiamiden erhaltenen Substanzen ein ähnliches Verhalten zeigen. Bei dem von Bernthsen[1] aus dem Phenylacetothionamid erhaltenen Oxydationsprodukt:



befindet sich jedoch der Schwefel in o-Stellung zu einer Methylengruppe. Es fragte sich daher, ob hier ein ähnlicher Übergang wie bei dem Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol möglich ist.

Phenylacetothionamid.

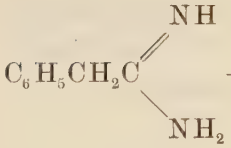
Die Darstellung geschah nach den Angaben von Bernthsen[2]. Eine Lösung von 200 g Benzylcyanid in 500 g Alkohol wurde mit 45 g alkoholischem Ammoniak versetzt, worauf mehrere Tage Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann längere Zeit sich selbst überlassen. Dabei schieden sich feine Kristalle von unterschwefligsaurem Benzenyldiamin aus.

Das so erhaltene unterschwefligsaure Benzenyldiamin hatte die von Bernthsen angegebenen Eigenschaften.

0,1042 g ergaben 13,8 ccm N bei 18° und 742 mm Druck.
0,1104 g ergaben 0,1366 g $BaSO_4$.
0,1044 g ergaben 0,1924 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.

[1] A. **184,** 310.
[2] A. **184,** 293.

Berechnet für



$C_6H_5CH_2C(=NH)NH_2 + H_2S_2O_3$:

			Gefunden:
C_{16}	= 192	= 50,21 %	50,26 %
H_{22}	= 22,18	= 5,80 %	5,83 %
N_4	= 56,04	= 14,66 %	14,85 %
S_2	= 64,14	= 16,78 %	17,08 %
O_3	= 48	= 12,55 %	—
	382,36	100,00 %	

Bernthsen erhielt dieses unterschwefligsaure Benzenyldiamin durch Oxydation des Phenylacetothionamids an der Luft, jedoch nicht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenylacetothionamids. Der Grund hierfür ist wohl der, daß Bernthsen in einer weniger starken Ammoniaklösung arbeitete.

Durch eine entsprechende Versuchsänderung konnte auch tatsächlich die Menge des gebildeten unterschwefligsauren Benzenyldiamins verringert werden, die Ausbeuten an Phenylacetothionamid wurden jedoch nicht besser. Die Lösung, von der das unterschwefligsaure Benzenyldiamin abfiltriert war, wurde stark eingedampft; dabei schied sich Phenylacetothionamid aus.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol hatte es den von Bernthsen angegebenen F. P. 97—98°.

0,1142 g ergaben 9,5 ccm N bei 20° und 740 mm Druck.
0,1108 g ergaben 0,1702 g $BaSO_4$.
0,1064 g ergaben 0,2476 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5CH_2C\begin{matrix}S\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix}$: Gefunden:

C_8	=	96	= 63,58 %	63,47 %
H_9	=	9	= 5,96 %	6,01 %
N	=	14	= 9,28 %	9,15 %
S	=	32	= 21,24 %	21,10 %
		151	100,06 %	

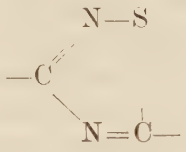
Das Phenylacetothionamid sollte nun oxydiert werden. Da sich aber bereits Bernthsen über die schlechten Resultate beklagt, die die Oxydation des Phenylacetothionamids mit Jod liefert, wurden zunächst andere Darstellungsmethoden versucht, jedoch ohne Erfolg.

Bei diesen Versuchen, das Oxydationsprodukt des Phenylacetothionamids auf andere Art dazustellen, wurden verschiedene Reaktionsprodukte erhalten, die vielleicht als Spaltungsstücke eines intermediär gebildeten Oxydationsproduktes des Phenylacetothionamids angesehen werden dürfen. Die erhaltenen Mengen waren jedoch stets so gering, daß eine genauere Bestimmung oder gar Analyse ausgeschlossen war. Das meiste Interesse hatte eine Substanz vom F. P. 189°, die schwefelhaltig und stickstofffrei war. Eine größere Menge dieser Substanz war nicht zu erhalten.

Die Darstellung des Oxydationsproduktes des Phenylacetothionamids geschah zuletzt nach den Angaben Bernthsens, die man praktisch in der Hinsicht ändert, daß man das Phenylacetothionamid in einer größeren Menge Alkohol auflöst. Das Oxydationsprodukt scheidet sich dann erst beim Zusatz von Wasser aus der Lösung

aus und kann durch Ausschütteln mit Äther leicht von der übrigen Flüssigkeit getrennt werden. Die ätherische Lösung wird mit Glaubersalz getrocknet. Den Äther läßt man verdunsten. Das zurückbleibende Öl erstarrt langsam in einer Kältemischung. Das so dargestellte Produkt hat aus Alkohol umkristallisiert den F. P. 41—42°.

Inzwischen hatte man bei den Reaktionen des Benzenylazosulfimcarboanilids gesehen, daß die eigentlichen Miazthiole, zu denen auch die Oxydationsprodukte der Thiamide gehören, da sie den fünfgliedrigen Ring:



enthalten, sich ganz anders verhalten, als die durch Oxydation aus Sulfoharnstoffen erhaltenen Verbindungen. Diese Tatsache war bestimmend, die Versuche über das Oxydationsprodukt des Phenylacetothionamids aufzugeben.

Tribenzylamin.

Bei der Darstellung von Benzylcyanid nach den Angaben Cannizzaros[1] durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylchlorid mit Cyankalium wurde als Nebenprodukt Tribenzylaminchlorhydrat vom F. P. 227° (Spica) erhalten.

0,1342 g ergaben 0,0596 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,96 %	Cl = 10,98 %.

[1] A. **96,** 246.

Mit Natronlauge erwärmt gibt dieses Chlorhydrat die freie Base.

Tribenzylamin $N(CH_2C_6H_5)_3$. F. P. 91—92°.[1]

0,1140 g ergaben 0,3668 g CO_2 und 0,0738 g H_2O.
0,1328 g ergaben 6 ccm N bei 22° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{21}N$:			Gefunden:
C_{21}	= 252	= 87,81 %	87,75 %
H_{21}	= 21	= 7,31 %	7,24 %
N	= 14	= 4,88 %	4,97 %
	287		

[1] Cannizzaro J. **1856**, 582.

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitätslaboratorium (Abteilung der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. E. Fromm, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich jederzeit freundlich unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.

Zugleich sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Gattermann, für das mir stets bewiesene Wohlwollen herzlich zu danken.

Freiburg i. Br., im Juli 1911.

Bitterich.